

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОНТУРА КРЫЛЬЕВ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ПРИ САМОУШИРЕНИИ

А. И. Лизенгевич и В. В. Фомин

Обнаруженный в ряде экспериментальных работ [3, 4] экспоненциальный спад интенсивности в крыльях спектральных линий не может быть объяснен в рамках традиционных теорий контура линии [5]. В данной работе по схеме метода, предложенного в работе [1], исследуется контур крыльев спектральных линий при самоуширении. Считается, что основной вклад в формирование контура крыльев линии вносят резонансные явления при взаимодействии молекул, что позволяет считать молекулы двухуровневыми системами. Приняты допущения, обычно используемые при решении подобных задач: адиабатичность и бинарность столкновений, пренебрежение межмолекулярными силами отталкивания. Получены результаты: как в высокочастотном, так и в низкочастотном крыльях спектральных линий в зависимости от внутримолекулярных параметров возможна реализация двух типов распределений — близкого к статистическому и экспоненциального, причем в низкочастотном крыле возможны экспоненциальные распределения двух видов.

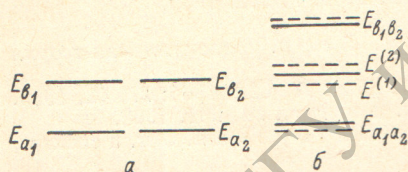


Рис. 1. Расположение энергетических уровней сталкивающихся молекул. а — свободные молекулы, б — система взаимодействующих молекул.

§ 1. Постановка задачи

Рассмотрим газ, состоящий из молекул одного сорта, и предположим, что основной вклад в уширение спектральных линий вносят возмущения за счет взаимодействия резонирующих пар уровней энергии сталкивающихся молекул:

$E_{b_1} - E_{a_1} = E_{b_2} - E_{a_2}$ (латинскими буквами обозначены наборы квантовых чисел соответствующих состояний). В этом случае (рис. 1), следуя работе [1], распределение интенсивности перехода $a_1 \rightarrow b_1$ можно представить в виде

$$W_{a_1 b_1} = \frac{\gamma}{2T} (\rho_{a_2} + \rho_{b_2}) |\langle a_1 | p | b_1 \rangle|^2 \{ |J^{(1)}|^2 + |J^{(2)}|^2 \}, \quad (1)$$

где

$$J^{(l)} = \frac{R_0}{v} B \int_{\delta_1}^{\delta_2} e^{t f^{(l)}(z)} dz, \quad l = 1, 2, \quad (2)$$

$$f^{(l)}(z) = -i \left\{ z - \frac{1}{\Delta \omega} \int_0^z \left[\frac{(-1)^l D}{(1+z^2)^{n/2} R_0^n} + \frac{C}{(1+z^2)^n R_0^{2n}} \right] dz \right\}. \quad (3)$$

В (1)–(3)

$$\left. \begin{aligned} \gamma &= \frac{2\pi\omega}{\hbar c}, \quad |B| = 1, \\ \delta_1 &= -\frac{vt_0}{R_0}, \quad \delta_2 = \frac{(T-t_0)}{R_0} v, \quad t = \frac{R_0}{v} \Delta \omega, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

$\Delta\omega = \omega - (E_{b_1} - E_{a_1})/\hbar$ — смещенная частота, $\hbar\omega$ — энергия поглощенного фотона, T — время столкновения, ρ — статистический вес состояния, p — дипольный момент перехода, R_0, t_0 — прицельное расстояние и момент наибольшего сближения молекул, v — относительная скорость сталкивающихся частиц, c — скорость света; параметры C и D , зависящие от квантовых чисел состояний, определяют сдвиги нерезонирующих и резонирующих уровней энергии соответственно

$$\frac{C}{R^{2n}} = \frac{1}{\hbar} \frac{|\langle a_1 a_2 | H_e | b_1 b_2 \rangle|^2}{|E_{b_1} + E_{b_2} - E_{a_1} - E_{a_2}|}, \quad \frac{D}{R^n} = \frac{1}{\hbar} |\langle a_1 b_2 | H_e | b_1 a_2 \rangle|. \quad (5)$$

При выводе (1) использован межмолекулярный потенциал вида

$$H_e = \frac{V(0)}{R^n} \quad (n=3).$$

Формально подынтегральная функция (3) отличается от использованной в работе [1] дополнительным членом, пропорциональным D , что обус-

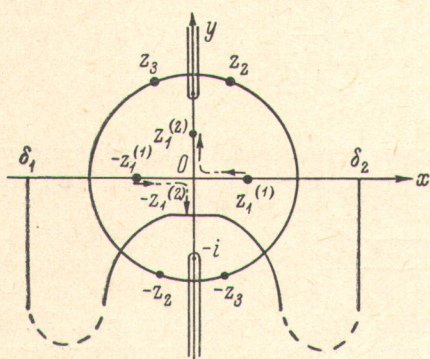


Рис. 2. Расположение точек перевала и контур интегрирования в случае высокочастотного крыла.

Стрелками показаны траектории движения точек перевала при уменьшении g , $z^{(1)}$ — положение точек перевала при $g > 1$; $z^{(2)}$ — при $g < 1$.

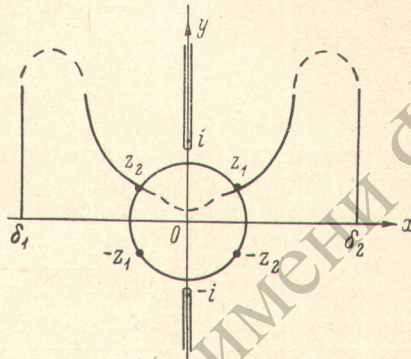


Рис. 3. Расположение точек перевала и контур интегрирования в случае низкочастотного крыла, $|\Delta\omega| >$

$$> \frac{D^2}{4C}, \quad l=1.$$

ловливает математические особенности рассматриваемой задачи. Общая схема дальнейших выкладок аналогична работе [1]; для оценки интеграла (2), в котором $t \sim \Delta\omega \gg 1$ (в крыльях линий $\Delta\omega$ велико), используются асимптотические методы. Координаты точек перевала находятся из уравнения $f'(z) = 0$

$$1 - \frac{(-1)^l D}{\Delta\omega R^n} - \frac{C}{\Delta\omega R^{2n}} = 0, \quad (6)$$

где

$$\left. \begin{aligned} R^n &\equiv (1 + z^2)^{n/2} R_0^n \equiv Z^{n/2} R_0^n, \\ 4\pi k - \pi < \arg Z < \pi + 4\pi k, \quad k = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Из (6), (7) получаем следующее уравнение для координат точек перевала

$$(1 + z^2)^{n/2} = g_l = \frac{(-1)^l D \pm \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}}{2\Delta\omega R_0^n}. \quad (8)$$

При оценке интеграла (2) необходимо учитывать следующие свойства функции (3): $f(z)$ — аналитическая в плоскости z с разрезами вдоль мнимых осей (рис. 2 и 3); $z = \pm i$ — существенно особые точки, а также точки ветвления; $f(z) = -f(-z)$; $\operatorname{Re} f(x+iy) = -\operatorname{Re} f(x-iy)$; $\operatorname{Re} f(x+iy) = \operatorname{Re} f(-x+iy)$; $\operatorname{Im} f(x+iy) = \operatorname{Im} f(x-iy)$; $\operatorname{Im} f(x+iy) = -\operatorname{Im} f(-x+iy)$; $\operatorname{Re} f(iy) \rightarrow -\infty$ при $y \rightarrow 1$ ($\Delta\omega > 0$). Вклад точки перевала в оцениваемый интеграл (2) зависит от того, находится ли точка перевала на вещественной оси или в комплексной плоскости, поскольку в последнем случае реальная часть функции (3) становится отличной от нуля.

§ 2. Высокочастотное крыло

В отличие от результатов работы [1] для высокочастотного крыла ($\Delta\omega > 0$) возможна реализация двух качественно отличных распределений интенсивности.

1. Рассмотрим ситуацию, когда конкретные значения молекулярных параметров (C, D) таковы, что во всем интересующем районе смещенных частот условию $g > 1$ соответствуют значения параметра столкновения $R_0 < R_0^{(l)}$

$$R_0^{(l)} \ll \left(\frac{(-1)^l D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}}{2\Delta\omega} \right)^{1/n} = R_0^{(l)} \quad (9)$$

прицельные расстояния больше молекулярных размеров.

Для приближенных оценок, согласно (5), можно положить $C \approx D^2/2\omega_0$ [$\omega_0 = (E_{b_1} - E_{a_1})/\hbar$], тогда из (9) получаем

$$1) \left| \frac{2\Delta\omega}{\omega_0} \right| < 1 \quad \begin{cases} l=1; R_0 < \left| \frac{D}{2\omega_0} \right|^{1/n}, \\ l=2; R_0 < \left| \frac{D}{\Delta\omega} \right|^{1/n}; \end{cases} \quad (10)$$

$$2) \left| \frac{2\Delta\omega}{\omega_0} \right| > 1 \quad l=1, 2; R_0 < \left| \frac{C}{\Delta\omega} \right|^{1/2n}. \quad (11)$$

Из уравнения (8) с учетом (7) следует, что в рассматриваемом случае функции $f^{(1)}(z)$ и $f^{(2)}(z)$ имеют шесть точек перевала, причем две точки располагаются на вещественной оси

$$x_l = \pm \left\{ \left[\frac{(-1)^l D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}}{2\Delta\omega R_0^n} \right]^{2/n} - 1 \right\}^{1/2}, \quad (12)$$

остальные в комплексной плоскости на одной окружности (рис. 2). Для оценки интеграла (2) используем две вещественные стационарные точки. Согласно методу стационарной фазы [2], получаем

$$I = \frac{R_0}{v} B \sum_k \left[\frac{2\pi}{t |f''(x_k)|} \right]^{1/2} e^{i f(x_k) + (-1)^{m_k} i \frac{\pi}{4}}, \quad (13)$$

где x_k — точки перевала,

$$m_k = \begin{cases} 2k+1 & \text{если } i f''(x_k) > 0, \\ 2k & \text{если } i f''(x_k) < 0. \end{cases}$$

Выражение для второй производной функции $f^{(l)}(z)$ (3) в точках перевала имеет вид

$$(f^{(l)}(x_k))'' = -\frac{in}{\Delta\omega} \left[\frac{(-1)^l D}{g_l R_0^n} + \frac{2C}{g_l^2 R_0^{2n}} \right] \frac{1}{g_l^{2/n} R_0^{2n}} [g_l^{2/n} - 1]^{1/2} = -(f^{(l)}(-x_k))''. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (13), получаем

$$|J^{(l)}|^2 = \frac{4\pi}{nv} \left\{ \frac{[1 + \sin 2itf^{(l)}(x_k)] g_l^{2/n} R_0^{2n}}{\left| \frac{(-1)^l D}{g_l R_0^n} + \frac{2C}{g_l^2 R_0^{2n}} \right| [g_l^{2/n} - 1]^{1/2}} \right\}. \quad (15)$$

Оценка интеграла (2) в области $g < 1$ приводит к экспоненциально малым поправкам в (17), которые здесь и в дальнейшем опущены [см. выражение (21), а также п. 2, 3].

Умножая (15) на $2\pi R_0 dR_0 T v N$ (N — плотность частиц), с учетом (8) интегрируем от 0 до $R_0^{(l)}$ (см. п. 2, 3); пренебрегая при усреднении быстро осциллирующими членами и подставляя получившиеся выражения $|J^{(1)}|^2$ и $|J^{(2)}|^2$ в (1), приходим к следующему распределению интенсивности:

$$W_{a_1 b_1} = \frac{8\pi^3 \omega N}{2^{3/n+1} \hbar c n} (\rho_{a_2} + \rho_{b_2}) |\langle a_1 | p | b_1 \rangle|^2 \frac{1}{|\Delta\omega|^{3/n+1}} \times \\ \times \left\{ \frac{(D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C})^{3/n+2}}{[D(D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}) + 4\Delta\omega C]} + \frac{|D - \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}|^{3/n+2}}{|D(D - \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}) + 4\Delta\omega C|} \right\}. \quad (16)$$

Из (16) следуют два предельных случая

$$1) \frac{D^2}{4\Delta\omega C} \ll 1 \quad W_{a_1 b_1} = \frac{16\pi^3 \omega N}{2n\hbar c} (\rho_{a_2} + \rho_{b_2}) |\langle a_1 | p | b_1 \rangle|^2 \frac{C^{3/2n}}{|\Delta\omega|^{3/2n+1}}. \quad (17)$$

Выражение (17) совпадает с (13), полученным в работе [1].

$$2) \frac{D^2}{4\Delta\omega C} \gg 1 \quad W_{a_1 b_1} = \frac{16\pi^3 \omega N}{2n\hbar c} (\rho_{a_2} + \rho_{b_2}) |\langle a_1 | p | b_1 \rangle|^2 \frac{D^{3/n}}{|\Delta\omega|^{3/n+1}}. \quad (18)$$

Как видно из (17), (18), в предельных ситуациях выражение (16) переходит в статистический контур линии.

2. В том случае, когда условия (9)–(11) не выполняются, в крыле имеет место отличное от (16) распределение интенсивности.

Из (8) следует, что при $g < 1$ все точки перевала располагаются в комплексной плоскости, причем две точки, находившиеся при $g > 1$ на вещественной оси, перейдут на мнимую ось (рис. 2).

Оценка интеграла (2) может быть проведена методом перевала.

Аргумент оси точки перевала, расположенной на мнимой оси в нижней полуплоскости, согласно (14), равен

$$\alpha = \frac{\pi}{2} - \frac{1}{2} \arg f''(z_k) = 0. \quad (19)$$

Следовательно, в рассматриваемой точке линия стока перпендикулярна мнимой оси.

На основе (19), учитывая свойства функции (3), указанные в § 1, контур интегрирования проводим, аналогично работе [1], в нижней полуплоскости через точку, расположенную на мнимой оси (рис. 2).

Оценивая интеграл (2) по формуле [2]

$$J = \frac{R_0}{v} B \sum_k \left[\frac{-2\pi}{if''(z_k)} \right]^{1/2} e^{if(z_k)}, \quad (20)$$

усредняя получившиеся выражения по предельному расстоянию и подставляя их в (1), получаем распределение интенсивности в виде

$$W_{a_1 b_1} = \frac{8\pi^3 \omega N}{2^{n+1} \hbar c n} (\rho_{a_2} + \rho_{b_2}) |\langle a_1 | p | b_1 \rangle|^2 \frac{1}{|\Delta\omega|^{2/n+1}} \times \\ \times \left\{ \frac{|D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}|^{2/n+2}}{|D(D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}) + 4\Delta\omega C|} \int_{R_0^{(2)}}^{\infty} \frac{1}{y_2} \exp[2tf^{(2)}(-y_2)] dR_0 + \right. \\ \left. + \frac{|D - \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}|^{2/n+2}}{|D(D - \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}) + 4\Delta\omega C|} \int_{R_0^{(1)}}^{\infty} \frac{1}{y_1} \exp[2tf^{(1)}(-y_1)] dR_0 \right\}, \quad (21)$$

где

$$y_t = \left[1 - \left(\frac{(-1)^t D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}}{2\Delta\omega R_0^n} \right)^{2/n} \right]^{1/2}.$$

3. Образует следующее выражение:

$$W_{a_1 b_1} = \frac{8\pi^3 \omega N}{2^{2n+1} \hbar c n} (\rho_{a_2} + \rho_{b_2}) \frac{|\langle a_1 | p | b_1 \rangle|^2}{|\Delta\omega|^{2/n+1}} \times \\ \times \left\{ \frac{|D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}|^{2/n+2}}{|D(D + \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}) + 4\Delta\omega C|} \left[A_2 + \int_{R_0^{(2)}}^{\infty} \frac{1}{y_2} \exp[2tf^{(2)}(-y_2)] dR_0 \right] + \right. \\ \left. + \frac{|D - \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}|^{2/n+2}}{|D(D - \sqrt{D^2 + 4\Delta\omega C}) + 4\Delta\omega C|} \left[A_1 + \int_{R_0^{(1)}}^{\infty} \frac{1}{y_1} \exp[2tf^{(1)}(-y_1)] dR_0 \right] \right\}, \quad (22)$$

где

$$A_l = \begin{cases} R_0^{(l)} - R & \text{если } R < R_0^{(l)}, \\ 0 & \text{если } R > R_0^{(l)}, \end{cases}$$

$R_0^{(l)}$ определяется из (9).

Формула (22) определяет форму высокочастотного крыла в общем случае; она представляет сумму контуров (16) и (21) с введением новых членов, аналогичных (16), но с некоторым неизвестным параметром R ; при выполнении условия (9) из (22) автоматически следует распределение (16) соответственно, в противном случае — (21).

Смысл введения новых членов состоит в учете того факта, что наличие сил межмолекулярного отталкивания приводит к существованию некоторой нижней границы межмолекулярных расстояний, что ограничивает снизу область интегрирования при усреднении по R_0 выражений (15) и (21). Таким образом, R есть некоторый условный параметр, зависящий от энергетических состояний сталкивающихся молекул.

Для более корректного учета сил отталкивания необходимо при постановке задачи видоизменить выражения для сдвигов уровней; исследование явлений, связанных с учетом сил отталкивания, не входило в цель данной работы.

§ 3. Низкочастотное крыло

В случае низкочастотного крыла ($\Delta\omega < 0$) при оценке интеграла (2) возникают дополнительные особенности, обусловленные зависимостью параметра g [см. выражение (8)] от дискриминанта $D^2 - 4|\Delta\omega|C$.

До значений смещенных частот

$$|\Delta\omega| < \frac{D^2}{4C} \quad \left(\Delta\omega < \frac{\omega_0}{2} \right) \quad (23)$$

для контура низкочастотного крыла справедливы выражения (16) ($g > 1$) и первый член (21) ($g < 1$) (в формулах необходимо заменить $\Delta\omega$ на $-|\Delta\omega|$; контур интегрирования проходит в верхней полуплоскости).

При $|\Delta\omega| > D^2/4C$ параметр g — комплексная величина; при любых значениях g стационарные точки на вещественной оси отсутствуют (рис. 3). Контур интегрирования проводится через точки верхней полуплоскости, аналогично работе [1] (в случае $l=2$ контур проводится через точки, расположенные на окружности минимального радиуса).

Интеграл (2) оценивается по формуле (20). Выражение для абсолютной величины второй производной $f(z)$ в точках перевала имеет вид

$$|f''(z_k)| = \frac{n}{|\Delta\omega|} \frac{1}{|g|} \left[\frac{D^2}{|gR_0^2|^4} + \frac{4C^2}{|gR_0^2|^2} + \frac{4DC}{|gR_0^2|^3} \cos(\arg g_l) \right]^{1/2} \times \\ \times [|g|^{4/n} - 2|g|^{2/n} \cos \Theta^{(l)} + 1]^{1/4}, \quad (24)$$

где

$$|g| = \frac{1}{R_0^n} \left| \frac{C}{\Delta\omega} \right|^{1/2}, \quad \arg g_l = \arccos \frac{(-1)^l D}{2|\Delta\omega|C^{1/2}}, \quad (25)$$

$$\Theta^{(l)} = \frac{2}{n} \arg g_l.$$

Подставляя (24) в (20) и возводя (20) по модулю в квадрат, имеем

$$|J^{(l)}|^2 = \frac{4\pi}{vn} \frac{\frac{1}{C} \left| \frac{C}{\Delta\omega} \right|^{1/n+1}}{\left[1 - \frac{D^2}{4|\Delta\omega|C} \right]^{1/2}} [1 + \cos \alpha] e^{2i \operatorname{Re} f^{(l)}(z_1)} \times \\ \times \left[\left| \frac{C}{\Delta\omega} \right|^{2/n} - 2 \left| \frac{C}{\Delta\omega} \right|^{1/n} R_0^2 \cos \Theta^{(l)} + R_0^4 \right]^{-1/4}. \quad (26)$$

Распределение интенсивности получаем подстановкой (26), усредненного по R_0 в (1)

$$W_{a,b_1} = \frac{8\pi^3 \omega N}{\hbar c n} (\rho_{a_2} + \rho_{b_2}) |\langle a_1 | p | b_1 \rangle|^2 \frac{\left| \frac{C}{\Delta \omega} \right|^{3/2n+1}}{\left[1 - \frac{D^2}{4 |\Delta \omega| C} \right]^{1/2}} \times \\ \times \left\{ \int_0^\infty \frac{r \exp(2\tau F^{(1)}) dr}{[1 - 2r^2 \cos \Theta^{(1)} + r^4]^{1/4}} + \int_0^\infty \frac{r \exp(2\tau F^{(2)}) dr}{[1 - 2r^2 \cos \Theta^{(2)} + r^4]^{1/4}} \right\}, \quad (27)$$

где

$$F^{(l)} = y \left[1 + \frac{\cos \Theta^{(l)}}{4r^{2n-4}} + \frac{3}{8} \frac{\cos \Theta^{(l)}}{r^{2n-2}} \right] - x \left[\frac{\sin \Theta^{(l)}}{4r^{2n-4}} + \frac{3}{8} \frac{\sin \Theta^{(l)}}{r^{2n-2}} \right] - \\ - \frac{3}{32} \frac{1}{r^{2n}} \ln \frac{x^2 + (1-y)^2}{x^2 + (1+y)^2} + (-1)^l \frac{D}{|\Delta \omega C|^{1/2}} \frac{1}{r^{n-1}} \left(y \cos \frac{1}{2} \Theta^{(l)} - x \sin \frac{1}{2} \Theta^{(l)} \right), \quad (28)$$

$$r = \frac{R_0}{\left| \frac{C}{\Delta \omega} \right|^{1/2n}}; \quad \tau = - \frac{C^{1/2n}}{\nu} |\Delta \omega|^{(2n-1)/n}. \quad (29)$$

Выражение (27) в предельном случае $D \rightarrow 0$ переходит в формулу (20) работы [1]. Трудность аналитической оценки интегралов по R_0 в (21) и (27) связана со сложной зависимостью (3) и (28) от смещенной частоты. При практическом использовании формул (21) и (27) интегралы могут быть численно рассчитаны с помощью ЭВМ.

§ 4. В ы в о д ы

В случае самоуширения в крыльях линий может иметь место как резко асимметричное распределение интенсивности (одно крыло экспоненциальное (27), другое, — «квазистатистическое» (16)), так и примерно симметричное (выражение (22)); вид распределения зависит от молекулярных параметров (условия (9)—(11) и (23)).

Статистический контур является предельным случаем контура более общего вида и реализуется при строго определенных молекулярных параметрах.

Оценивая нижнюю границу допустимых значений смещенных частот из условия $t = R_0/\nu \Delta \omega > 1$, нетрудно убедиться, что $\Delta \omega > 1-10 \text{ см}^{-1}$ ($\nu \sim 10^4 \text{ см/сек.}$; $R_0 \sim 10^{-8} \text{ см}$).

Литература

- [1] С. Д. Творогов, В. В. Фомин. Опт. и спектр., 30, 413, 1971.
- [2] Э. Копсон. Асимптотические разложения. Изд. «Мир», М., 1966.
- [3] В. Н. Winters, S. Silverman, W. S. Benedict. JQSRT, 4, 527, 1964.
- [4] T. G. Kyle, D. G. Murgay, F. H. Murgay, S. W. Williams. J. Opt. Soc. Am., 55, 1421, 1965.
- [5] И. И. Соболевман. Введение в теорию атомных спектров. Физматгиз, М., 1963.

Поступило в Редакцию 5 января 1972 г.